

Ломов В.В., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, физико-технический факультет, гр. ФПР-407, студент
(Научный руководитель — к.т.н., Гладкова В.К., доктор PhD Афанасьев Д.А.)

ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ НА СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОМ ИНДУЦИРОВАНИИ ПЛАЗМЫ ГАЗОВ

Атомно эмиссионная спектроскопия (АЭС) изучает состав веществ по спектрам испускания свободных атомов и ионов анализируемого образца, возбуждаемого источниками светового излучения.

Имеется три типа источников возбуждения, используемых обычно в аналитической атомной спектроскопии для диссоциации молекул пробы на свободные атомы: пламена, печи и электрические разряды [1, с. 15].

Хотя пламена, электрические дуги и искровой разряд все еще используются в качестве источников возбуждения в оптической эмиссионной спектроскопии, плазменные источники излучения значительно их превосходят благодаря лучшей стабильности, более высокой температуре и способности одновременно и избирательно возбуждать несколько элементов [2, с. 96].

Существует много разных типов плазмы, различающихся преимущественно степенью ионизации и энергией частиц. Для химико-аналитических целей интерес представляют лишь те плазмы, которые легко доступны, стабильны во времени, обладают разумной размерностью. Речь идет о так называемых равновесных плазмах. Для элементного анализа используют три разных способа генерации равновесной плазмы, посредством которых получают:

- 1) электродная дуговая плазма постоянного и переменного тока,
- 2) индуктивно связанная высокочастотная плазма (ИСП),
- 3) индуцированная сверхвысокими частотами плазма (СВЧ) [3, с. 310].

Целью работы являлась разработка источника возбуждения спектров, построенного на сверхвысокочастотном возбуждении плазмы газов: как атомарных, так и молекулярных, а также исследование основных аналитических характеристик.

Сравним два основных источника возбуждения: ИСП и СВЧ. Оба источника плазмы имеют большее преимущество по сравнению с дуговой плазмой, поскольку температура значительно выше (от 5000 К до 12000 К). При более высокой температуре уменьшается фоновый сигнал, исключается влияние электродных помех.

На рисунке 1 показана схема получения ИСП.

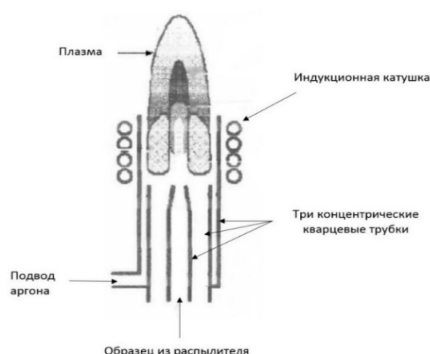


Рисунок 1 Плазменная ИСП горелка

Газ аргон пропускается через горелку, состоящую из трех концентрических трубок, выполненных из кварца. Медная катушка, называемая катушкой индуктора, окружает верхний конец горелки и соединяется с генератором радиочастоты (40 МГц).

Высокочастотная энергия, порядка 1000 Вт, передается через катушку индуктора на горелку. При прохождении через горелку аргона пропускается искра, срывающая с атомов аргона несколько электронов. Эти электроны захватываются магнитным полем и ускоряются – так образуется индуктивно связанная плазма.

Главные аналитические преимущества ИСП над другими источниками эмиссии:

- 1) высокая температура (около 10 000 К), обеспечивающая возбуждение практически всех элементов,
- 2) линейность градуировочных графиков в широком диапазоне концентраций (до 6 порядков),
- 3) отсутствие матричных помех,
- 4) низкие пределы обнаружения.

Благодаря данным преимуществам ИСП в настоящее время – один из самых распространенных источников возбуждения в эмиссионном анализе.

На фоне очень успешного продвижения индуктивно связанной плазмы несколько отошла в тень плазма, индуцированная микроволнами – СВЧ, которая может дать большие преимущества.

Отметим такие преимущества как:

1. Источником излучения в микроволновой спектроскопии является магнетрон – прибор, выпускаемый в промышленных масштабах миллионными партиями, а не дорогостоящий ВЧ-генератор, как в ИСП.
2. Плазма микроволнового (СВЧ) поля намного компактнее и плотнее, чем в ИСП, что удобно как для получения стабильных результатов, так и для обеспечения должной чувствительности метода.
3. Для работы не требуется специальный газ, достаточно азота из воздуха в лаборатории.

Последнее преимущество является весомым аргументом при расчете себестоимости анализа.

На рисунке 2 представлена модель серийного атомно-эмиссионного спектрометра микроволновой плазмы Agilent 4100. Фирме Agilent принадлежит достижение в реализации рутинного, а значит, стабильного, воспроизводимого метода элементного анализа с микроволновой плазмой (МП).

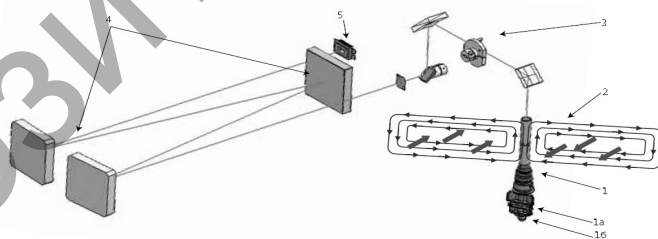


Рисунок 2 Оптическая схема атомно-эмиссионного спектрометра микроволновой плазмы: 1 – горелка кассетного типа, 1а – зона подачи азота, 1б – зона подачи пробы в виде аэрозоля, 2 – плазма и ее формирование (тонкими линиями показаны линии магнитной индукции, жирными – линии напряженности электрического поля), 3 – преоптика, 4 – монохроматор Черни-Тернера, 5 – CCD-детектор

На сегодня, вероятно, в силу патентных ограничений, Agilent 4100 – единственный представитель нового метода МП-АЭС [4, с. 49].

Принцип генерации микроволновой плазмы в данном спектрометре имеет другой, по сравнению с ИСП, механизм – использование магнитного поля стандартного магнетрона с частотой 2450 МГц. При этом силовые линии магнитной индукции совпадают с осью горелки. Это позволяет получить более стабильную во времени и высокотемпературную плазму с температурой 5000 – 6000°C.

Одной из важнейших задач производственных лабораторий является экономическая эффективность, которая непосредственно влияет на себестоимость анализа.

Источники возбуждения (например ИСП, СВЧ) поставляются фирмами-производителями только в комплекте с весьма дорогостоящими спектрометрами, поэтому оптимальным вариантом для производственных лабораторий был бы спектрометр с вариативными источниками возбуждения.

Для решения проблемы вариативных источников возбуждения в лаборатории «Центр Геоаналит» разрабатывается СВЧ плазмотрон, работающий на электрической или магнитной составляющих электромагнитного поля.

На рисунке 3 изображена схема горелки.

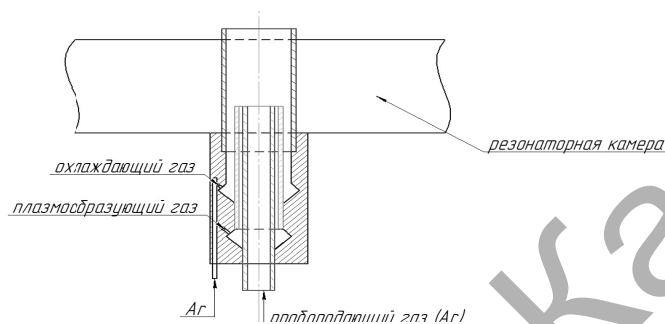


Рисунок 3 Схема горелки

В горелку подаются три потока газа: охлаждающий, плазмообразующий и пробоподающий. Охлаждающий и плазмообразующий газы через тангенциальные отверстия подаются в вихревые камеры для создания концентрического потока. Плазмообразующий газ по внутренней трубке попадает в полость резонатора. Резонатор выполнен из металла и не прозрачен для данной длины волны ($\lambda=12,4$ см). В области расположения пучности СВЧ-излучения газ ионизируется и образуется плазма. Плазма инициируется угольным или вольфрамовым электродом. Для питания плазмотрона использовался генератор с частотой 2450 МГц и мощностью 900 Вт.

На рисунке 4 представлены основные составляющие плазмотрона.

Данная конфигурация плазмотрона позволяет получить стабильную плазму высокой температуры, а также высокой интенсивности свечения, что позволяет использовать плазмотрон в аналитических целях.

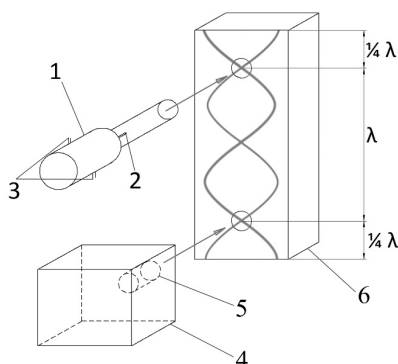


Рисунок 4 Блок-схема плазмотрона

1 – плазменная горелка, 2 – инициатор, 3 – каналы подачи газа
4 – магнетрон, 5 – волновод магнетрона, 6 – резонаторная камера

С помощью данного плазмотрона был проведен опытный качественный анализ руды на некоторые химические элементы (таблица 1). В качестве растворителя использовалась вода, а в качестве газа носителя – аргон.

Таблица 1. Определение интенсивности спектральных линий

Элемент	Длина волны (нм)	Интенсивность (имп/с)
Fe	238.204	405.79
B	249.677	1516
Mn	257.611	441.55
Cr	267.716	3208.16
V	292.464	610.80
Cu	327.393	25818.13
Ba	455.406	110.46

Основной аналитической характеристикой, определяемой в данном эксперименте, являлась интенсивность спектральных линий. Критерием пригодности прибора к использованию в качестве источника возбуждения является такое отношение «сигнал/шум», при котором интенсивность сигнала превышает шумы в 3 раза.

Использовался критерий трех сигм [5, с. 80].

На графике (рисунок 5) показан пример пика интенсивности для элемента Mn. Видно, что достигнутая интенсивность превышает указанный критерий, из этого можно сделать вывод, что данный прибор пригоден для использования в качестве источника возбуждения спектров.

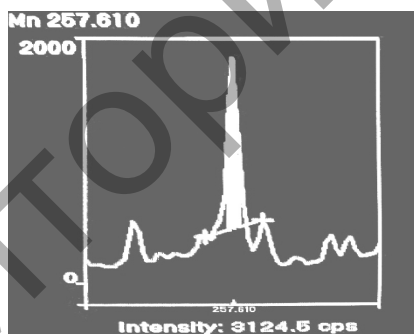


Рисунок 5 Пик интенсивности Mn

Немаловажным преимуществом СВЧ спектроскопии является экономический эффект. Сравним расход чистого аргона при использовании ИСП и СВЧ (Таблица 2).

Таблица 2. Расход аргона

Источник возбуждения	Расход, л/мин
ИСП	20
СВЧ	2-10

Достигнуто уменьшение расхода газа в 2, а при некоторых условиях, и в 10 раз.

Была подтверждена экспериментально возможность использования в качестве рабочего газа азота. Это значительно понижает себестоимость анализа. Баллон чистого аргона объемом 150 л стоит в среднем 8000 тг., в то же время цена азота того же объема 6000 тг. В дальнейшем предполагается использование генератора азота, способного производить азот из воздуха.

Известно, что материал инициатора может попадать в плазму и создавать лишние шумы, поэтому перспективна доработки СВЧ плазматрона, и здесь основной задачей является удаление инициатора из зоны ионизации. Это должно значительно расширить аналитические возможности и позволить использовать его в качестве полноценного источника излучения, не уступающего аналогичному устройству фирмы Agilent.

Литература:

1. Чарльз Б. Босс и Кеннет Дж. Фридин. Понятия, средства приборного обеспечения и методы в оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. – Perkin Elmer instruments, 1997. – 115 с.
2. Джиллиан Мак Махон. Аналитические приборы. Руководство по лабораторным, портативным и миниатюрным приборам. – СПб: Профессия, 2009. – 366 с.
3. Бёккер Ю. Спектроскопия. – М.: АО РИЦ ТЕХНОСФЕРА, 2009. – 528 с.
4. Башилов А., Рогова О. Атомно-эмиссионная спектроскопия микроволновой плазмы: новый метод элементного анализа// Аналитика. – М.: АО РИЦ «ТЕХНОСФЕРА, 2013. – С. 48 - 57.
5. Сергеев А.Г. Метрология. – М.: Логос, 2005. – 115 с.

Мантель О.И., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, химический факультет, гр. МНХ-22, магистрант
(*Научный руководитель-д.х.н., профессор Байкенов М.И.*)

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГУДРОНА И ПКС

В качестве сырья для процесса гидрогенизации была использована смесь гудрона Павлодарского НПЗ и ПКС с Шубаркольского угольного разреза в объеме 3 мл.

Температура начала гидрогенизации испытаний составляла 425 °С. Время гидрогенизации 60 мин. Масса использованного сырья 3 г. Давление начала процесса 30 атм. Проба №1 – смесь ТНО и ПКС, проба № 2 – ТНО, проба № 3 – ПКС. В результате гидрогенизации были получены следующие результаты продуктов массы: смесь ТНО и ПКС составляет 2,4 г., ТНО составляет 2,2 г., ПКС составляет 2,1 г. А также результаты сухого остатка: Смесь ТНО и ПКС 0,455 г., ТНО 0,594 г., ПКС 0,675 г [1].

Исходя из результатов данных, полученных гидрогенизаторов можно узнать степень конверсии сырья. Следовательно, степень конверсии сырья следующая:

1. Образец № 1 – 80 %;
2. Образец № 2 – 73,3 %;
3. Образец № 3 – 70 %.

За изменением степени конверсии можно наблюдать на диаграмме в соответствии с рисунком 1.

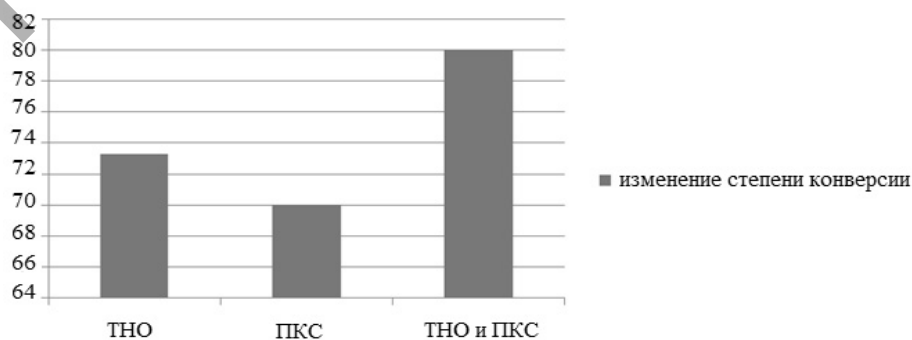


Рис. 1. Изменение степени конверсии

С целью установления группового состава полученных продуктов был проведен анализ ХМС.